

(19) REPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :  
(A n'utiliser que pour  
le classement et les  
commandes de reproduction).

**2.171.877**

(21) N° d'enregistrement national  
(A utiliser pour les paiements d'annuités,  
les demandes de copies officielles et toutes  
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

**72.04819**

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

1<sup>re</sup> PUBLICATION

(22) Date de dépôt ..... 14 février 1972 à 14 h 43 mn.  
(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. - «Listes» n. 39 du 28-9-1973.

(51) Classification internationale (Int. Cl.) C 23 c 11/00.

(71) Déposant : COMMISSARIAT A L'ÉNERGIE ATOMIQUE, résidant en France.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Brevatome.

(54) Procédé et dispositif de dépôt chimique en phase gazeuse.

(72) Invention de : Michel Guizouarn et Michel Montier.

(33) (32) (31) Priorité conventionnelle :

72 04819

1

2171877

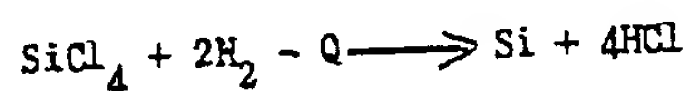
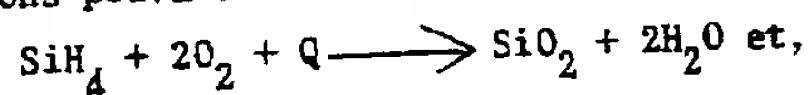
La présente invention a pour objet un procédé de dépôt chimique en phase gazeuse et le dispositif pour la mise en oeuvre dudit procédé.

De façon plus précise, la présente invention a pour objet un moyen de déposer sur un substrat un corps solide obtenu en faisant passer sur ledit substrat un mélange gazeux contenant des gaz dont la réaction donne le corps que l'on veut déposer sur ledit substrat et en créant au voisinage dudit substrat des conditions favorisant la réaction produisant ledit corps, c'est-à-dire que l'on fait passer au voisinage dudit substrat un mélange gazeux contenant les gaz AX et BY qui donnent, en général avec apport de chaleur, le corps AB solide qui se fixe sur ledit substrat et le corps XY gazeux qui est évacué.

Cette technique de dépôt chimique en phase gazeuse est actuellement très employée dans la fabrication des dispositifs à semiconducteurs. Elle permet l'obtention de métaux, semiconducteurs ou isolants, grâce à des réactions de décomposition, d'oxydo-réduction ou de transport, les réactions du second type étant les plus employées. Dans tous les cas, on demande à ces dépôts d'être le plus homogène possible en qualité et en épaisseur sur ledit substrat.

Pour assurer la reproductibilité de ces deux exigences, les constructeurs d'appareils sont amenés à réaliser des systèmes mécaniques complexes. Dans ce domaine, parmi les dépôts fréquemment effectués, on trouve celui du silicium et de l'oxyde de silicium. Le premier peut être obtenu par réduction du chlorure de silicium par l'hydrogène, le second par oxydation de  $\text{SiH}_4$  par l'oxygène.

Ces deux réactions pouvant s'écrire :



dans lesquelles Q représente la quantité de chaleur qu'il faut fournir pour provoquer la réaction.

Ces réactions chimiques sont bien connues et il semble aisé de les mettre en oeuvre. Toutefois, un appareil qui permette par ces réactions d'obtenir à la fois un dépôt rapide et surtout un dépôt homogène en quantité et en qualité est fort complexe. Il existe déjà de nombreux appareils pour l'obtention d'un tel dépôt. Parmi ceux-ci on peut citer un appareil pour le dépôt de couches minces ayant la forme d'un cylindre à axe horizontal dont la face inférieure est occupée par une sole chauffée sur laquelle repose le

72 04819

2

2171877

substrat. Les gaz sont injectés à l'une des extrémités du cylindre par un injecteur constitué par deux disques d'axe horizontal percés sur leurs faces latérales (non planes) d'orifices par lesquels on injecte le mélange gazeux. Après passage sur le substrat, les gaz sont évacués. Le débit moyen à l'entrée  
5 doit être de 90 l/mn. Cet appareil nécessite donc un débit important de gaz. De plus, il donne une dispersion sur l'épaisseur du dépôt de l'ordre de 7,5 % pour un même dépôt et cette précision peut tomber à 10 % entre deux opérations successives de dépôt. Pour diminuer cette dispersion, divers constructeurs ont proposé des dispositifs dans lesquels les substrats sont déplacés de façon  
10 continue, de manière à occuper dans le temps successivement toutes les positions et/ou orientations possibles dans l'espace. En règle générale, lorsque ces appareils permettent une bonne homogénéité du dépôt, ils sont relativement complexes et coûteux.

La présente invention a précisément pour objet un procédé  
15 et un dispositif de dépôt en phase gazeuse d'un corps solide sur un substrat, dans lequel on introduit par un injecteur un mélange gazeux comprenant les gaz de réaction, ainsi qu'un gaz porteur éventuellement, dans une enceinte contenant ledit substrat. Ce procédé se caractérise en ce que les substrats reposent sur un support isotherme, en ce que le débit de gaz est tel, et en  
20 ce que l'injecteur a une forme et une position, dans la portion d'enceinte limitée par le support du substrat, telles que l'écoulement du mélange gazeux dans ladite portion d'enceinte soit sensiblement laminaire.

Le dispositif se caractérise en ce que l'enceinte a la forme d'une surface de révolution d'axe vertical, fermée à sa partie supérieure par  
25 un couvercle et à sa partie inférieure par un socle, comportant intérieurement vers sa partie inférieure un plateau tournant autour dudit axe, parallèle audit couvercle et maintenu à une température constante par des moyens de chauffage, et un injecteur du mélange gazeux placé sensiblement à égale distance du couvercle de l'enceinte et du plateau et ayant même axe que ladite enceinte,  
30 ledit injecteur ayant sensiblement la forme d'au moins une couronne, dont la surface est très inférieure à la section de l'enceinte cylindrique, ladite couronne étant munie sur sa face supérieure d'orifices régulièrement répartis sur au moins une circonférence ayant même axe que ladite enceinte.

Pour obtenir un dépôt homogène quant à son épaisseur et à sa  
35 qualité, il est nécessaire que la veine gazeuse passant sur les substrats où l'on veut faire le dépôt ait un régime sensiblement laminaire comme on l'a déjà exposé. Pour obtenir ce résultat, des essais faits sur maquette ont montré que :

72 04819

3

2171877

- l'enceinte devait avoir une forme présentant une symétrie de révolution,

- l'injecteur devait avoir également une forme de révolution et permettre l'injection du gaz vers la paroi supérieure de ladite enceinte, c'est-à-dire dans la direction opposée au support de substrat,

- ledit injecteur devait être placé sensiblement à égale distance du support de substrat et de la face supérieure de l'enceinte,

- le débit du mélange gazeux pour obtenir un écoulement laminaire était bien précis et dépendait bien sûr de la capacité de ladite enceinte.

De toute façon, la présente invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui suit d'un mode de réalisation de l'invention donné à titre d'exemple non limitatif. La description se réfère à la figure unique annexée sur laquelle on a représenté une vue en coupe axiale d'un exemple de réalisation du dispositif objet de l'invention.

Dans la description qui suit, on considère le cas du dépôt de silice ( $\text{SiO}_2$ ) obtenu par oxydation du silane ( $\text{SiH}_4$ ) par l'oxygène selon la réaction :



Cette réaction est fortement endothermique, il faut donc un apport de chaleur pour provoquer cette réaction. Les études faites ont montré qu'en-dessous d'une certaine température il n'y a pas de réaction. En fait, dans ce cas particulier on travaille à une température supérieure à ce seuil ( $400^\circ\text{C}$ ) afin d'obtenir une couche suffisamment dense et une vitesse de dépôt supérieure à  $500 \text{ \AA}/\text{mn}$ . Ces mêmes études ont montré que le rapport du volume d'oxygène sur le volume de silane (qui doit être théoriquement de 2) doit en pratique être supérieur à 10 pour obtenir une vitesse maximale de dépôt.

Par ailleurs, en plus des deux gaz (oxygène et silane) réagissant dans la réaction, pour des raisons d'hydrodynamisme, on injecte ce mélange gazeux dans un gaz neutre porteur. Ce gaz peut être de l'argon, de l'azote ou de l'hélium. Une étude particulière a montré qu'il était préférable d'utiliser de l'azote. De plus, pour obtenir un dépôt homogène sur le substrat et éviter un dépôt de silice sur les parois de l'enceinte, il faut que la teneur en silane par rapport à la teneur en azote soit inférieure à 0,01. Ces mêmes études ont montré que le régime d'écoulement du mélange gazeux dans l'enceinte dépendait fortement du débit de ce gaz. Il apparaît que pour un volume d'enceinte donné, il y a un débit optimum de ce mélange gazeux. Dans le cas particulier d'une enceinte dont le volume est compris entre 5 et 10 l, ce débit est voisin de  $6 \text{ l}/\text{mn}$ .

72 04819

4

2171877

Sur la figure unique on a représenté un mode de réalisation de l'invention. Le dispositif se compose essentiellement d'une enceinte étanche 2 montée sur des pieds supports tels que 4. L'enceinte 2 a la forme d'un cylindre de révolution autour de l'axe XX'. Elle est constituée par un manchon cylindrique 6 par exemple fabriqué en "pyrex". Elle est fermée à sa partie supérieure par un couvercle 8, et à sa partie inférieure par un socle 10. L'étanchéité entre ces trois éléments est obtenue par des joints tels que 12 et par le serrage du couvercle sur le socle 10 par des moyens mécaniques adéquats. L'ensemble des parois de l'enceinte baigne dans l'air ambiant, ce qui donne dans des conditions normales une température voisine de 25°C.

Le couvercle 8 est traversé par la canalisation d'amenée du mélange gazeux 16 qui est reliée à un injecteur en forme de couronne ayant comme axe l'axe XX'. La canalisation 16 amène dans l'injecteur 18 le mélange gazeux. Cette canalisation est munie d'une vanne de réglage du débit de gaz de type classique. Cette canalisation est raccordée à des canalisations venant de chacune des bouteilles contenant les gaz à introduire, à savoir,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{O}_2$  et  $\text{N}_2$ , chaque bouteille comportant un manomètre et une vanne de réglage du débit pour respecter les proportions indiquées auparavant. Cet injecteur 18 comporte sur sa face supérieure des orifices tels que 20 répartis sur un cercle d'axe XX'. Il est fixé à la canalisation 16 par des conduits creux 19 véhiculant le mélange gazeux au nombre de trois par exemple. De plus, la surface apparente de l'injecteur 18, vue suivant l'axe X'X, est très inférieure à la surface de la section droite de l'enceinte pour que ledit injecteur ne perturbe pas par trop le régime d'écoulement. Dans d'autres variantes, les orifices 20 peuvent être répartis sur plusieurs circonférences concentriques.

Sur le socle 10 sont fixés trois pieds supports 22 disposés à 120°C qui supportent une sole 24 munie d'une cavité interne 26 dans laquelle est placée une spirale de chauffage 28. Les parois de la sole sont avantageusement réalisées en acier inoxydable. Sur la face supérieure du four repose une plaque en graphite 30 dont la face supérieure est usinée avec une grande précision. Sur ladite plaque en graphite 30 repose un plateau 34 en acier servant de support aux substrats. Ce support 34 en forme de disque est entraîné en rotation par l'arbre 36. La liaison entre l'arbre 26 et le plateau 34 est assurée par exemple par un joint 40 apte à assurer une parfaite horizontalité de la face supérieure du plateau 34. L'arbre 38 est entraîné en rotation par un moteur 42. La spirale de chauffage 28 comporte des moyens d'alimentation 43 et de régulation de la température incluant par exemple un thermocouple 44.

72 04819

5

2171877

La paroi inférieure 10 comporte extérieurement un volume de réfrigération 46 refroidissant le socle 10 ainsi que des canalisations d'évacuation des gaz tels que 48.

Il faut encore remarquer que l'injecteur 18 est placé sensiblement à égale distance de la face supérieure du support de substrat 34 et du couvercle 8. Cette position de l'injecteur 18 donne de très bons résultats quant au régime d'écoulement du mélange gazeux. Elle n'est toutefois pas critique. Ce résultat a été contrôlé grâce à des essais sur maquette en grandeur réelle en utilisant pour visualiser les veines gazeuses, l'interférométrie différentielle et la strioscopie. De plus, le support de substrat 34 a un diamètre légèrement inférieur au diamètre intérieur de l'enceinte 2, ce qui permet l'évacuation des gaz.

Les substrats 50 reposent sur le support 34. Ils sont par exemple constitués par des plaquettes de silicium sur lesquelles on veut faire le dépôt de silice.

Le disque en graphite 30 qui sert de surface antifriction pour la rotation du support de substrat 34, doit d'une part être chimiquement pur, et d'autre part être usiné avec une grande précision. La pureté (pureté nucléaire) du graphite est nécessaire pour qu'il ne réagisse pas avec les gaz injectés à 500°C. La plaque support doit également être usinée avec une grande précision. Dans l'exemple décrit, cette plaque a un diamètre de 150 mm et ses deux faces sont usinées avec une planéité de  $\pm 3 \mu$ .

Il va de soi que le procédé et le dispositif ne se limitent pas à l'obtention d'un dépôt de silice. Par exemple on pourrait très bien faire un dépôt d'alumine ou de nitrure de silicium de la même façon. Il faudrait bien sûr utiliser d'autres gaz et d'autres proportions entre ces gaz.



72 04819

6

2171877

21

REVENDICATIONS

5 1. Dispositif de dépôt chimique en phase gazeuse d'un corps solide sur un substrat, caractérisé en ce qu'il comprend une enceinte ayant la forme d'une surface de révolution d'axe vertical fermée à la partie supérieure par un couvercle et à la partie inférieure par un socle, un plateau tournant autour dudit axe susceptible de recevoir des substrats sur lequel on veut effectuer le dépôt, ledit plateau étant placé vers la partie inférieure dudit axe et parallèlement audit couvercle, ledit plateau étant maintenu en tous ses points à une température constante par des moyens de chauffage, et un injecteur d'un mélange gazeux placé sensiblement à égale distance du couvercle de l'enceinte et du plateau et ayant même axe que ladite enceinte, 10 ledit injecteur ayant sensiblement la forme d'au moins une couronne cylindrique dont la surface est très inférieure à la section de ladite enceinte, chaque couronne étant munie sur sa face supérieure d'orifices régulièrement répartis sur au moins une circonférence ayant même axe que ladite enceinte.

15 2. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce que le plateau tournant repose sur un disque de graphite de pureté nucléaire, ledit disque reposant lui-même sur une plaque chauffante.

20 3. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce que le corps solide est de la silice et que le mélange gazeux comprend du silane de l'oxygène et de l'azote, le volume d'oxygène étant compris entre dix et vingt fois le volume de silane, le volume de silane étant sensiblement égal au centième du volume d'azote.

25 4. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce que les moyens de chauffage sont tels qu'ils permettent de communiquer aux substrats une température uniforme sensiblement égale à 400°C.